

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-139514

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.Cl.

C07C 51/43  
B01D 3/06  
C07C 63/26  
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-325066

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 16.11.1999

(72)Inventor : NOGUCHI NAOKI  
NISHIO MASARU  
IWASAKI TOSHIYA

## (54) METHOD FOR PRODUCING AROMATIC DICARBOXYLIC ACID

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an industrially extremely economical method having merits of requiring no drier, enabling the energy used for the drying to be saved and the like, especially in the method for producing terephthalic acid by a liquid-phase oxidation of p-xylene.

**SOLUTION:** This method for producing an aromatic dicarboxylic acid by carrying out the liquid phase oxidation of a dialkyl aromatic hydrocarbon with molecular oxygen in a reaction medium, and removing the reaction medium from the obtained slurry to provide the product of the aromatic dicarboxylic acid comprises carrying out the solid-liquid separation of the slurry under pressurization, and subjecting the aromatic dicarboxylic acid obtained as a solid to a flashing treatment without reheating the one by moving the one from the pressurized condition to a separation vessel kept at a low pressure to provide the aromatic dicarboxylic acid from which the reaction medium has been removed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-139514

(P2001-139514A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 7 C 51/43		C 0 7 C 51/43	4 D 0 7 6
B 0 1 D 3/06		B 0 1 D 3/06	A 4 H 0 0 6
C 0 7 C 63/26		C 0 7 C 63/26	J 4 H 0 3 9
			D
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-325066

(22) 出願日 平成11年11月16日 (1999.11.16)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 野口 直樹

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号

三菱化学株式会社黒崎事業所内

(72) 発明者 西尾 勝

福岡県北九州市八幡西区鷹見台二丁目12-

2

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ジカルボン酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特にパラキシレンの液相酸化によるテレフタル酸の製造方法において、乾燥機が不要となり、及び乾燥に使用するエネルギーの削減が可能となる等の、工業的に極めて経済的な方法を提供する。

【解決手段】 分子状酸素によりジアルキル芳香族炭化水素を反応媒体中で液相酸化して得られたスラリーから、反応媒体を除去して製品芳香族ジカルボン酸を得る芳香族ジカルボン酸の製造方法において、上記スラリーを、加圧下で固液分離し、固相として得られた芳香族ジカルボン酸を、再加熱することなく、前記加圧下からより低い圧力に保たれた分離槽内へフラッシュさせることにより、反応媒体を除去した芳香族ジカルボン酸を得る方法。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 分子状酸素によりジアルキル芳香族炭化水素を反応媒体中で液相酸化して得られたスラリーから、反応媒体を除去して製品芳香族ジカルボン酸を得る芳香族ジカルボン酸の製造方法において、上記スラリーを、加圧下で固液分離し、固相として得られた芳香族ジカルボン酸を、再加熱することなく、前記加圧下からより低い圧力に保たれた分離槽内へフラッシュさせることにより、反応媒体を除去した芳香族ジカルボン酸を得る方法。

**【請求項2】** ジアルキル芳香族炭化水素の液相酸化、及び分離槽入口の固相の温度を140～210℃の範囲内とすることを特徴とする請求項1記載の芳香族ジカルボン酸の製造方法。

**【請求項3】** 分離槽へのフラッシュにディスチャージバルブを用いることを特徴とする請求項1又は2に記載の芳香族ジカルボン酸の製造方法。

**【請求項4】** ジアルキル芳香族炭化水素がパラキシレンであって、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の芳香族ジカルボン酸の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明はジアルキル芳香族炭化水素を液相酸化して芳香族ジカルボン酸を製造する際の、特にパラキシレンを液相酸化してテレフタル酸を製造する際の、乾燥機の削減、及び乾燥に用いる際のエネルギーの削減をして経済的に有利な芳香族ジカルボン酸を製造する方法に関するものである。

**【0002】**

**【従来技術】** 通常、テレフタル酸を製造するには、パラキシレンを原料として、コバルトやマンガンのような金属塩と臭素等を触媒として用い、酢酸のような脂肪酸を反応媒体として、液相で分子状酸素により酸化するのが一般的である。この製造工程の後には、精製工程として水スラリー化した後、水素添加精製を行って、より純度の高いテレフタル酸を得る場合もあるし、更に酸化工程でより高い温度での追酸化を行い、水素添加精製工程を経ずに純度の高いテレフタル酸を得る場合もある。いずれのテレフタル酸の製造工程においても、製品テレフタル酸を、反応媒体として用いた酢酸（若干量の水を含んでいても良い）等から分離し、乾燥した粉末状態として取り出すことが不可欠である。

**【0003】** すなわち、高温・高圧下からフラッシュすることで、酢酸を含むテレフタル酸ケーキから酢酸が除去され、乾燥が行われることを確認した。従来、テレフタル酸を乾燥するために、分離器による脱液後、回転乾燥機内で窒素等の非凝縮性ガス気流中、加熱媒体としてスチーム等を用いて乾燥する方法が取られてきた。この方法によれば、乾燥後のテレフタル酸中の反応媒体残液

量を0.1重量%程度にすることができる。しかし、この乾燥方法は乾燥速度が遅く、乾燥機内の滞留時間が長く、装置が大型になること、乾燥機内や加熱媒体の配管にテレフタル酸が固着する等の問題が発生するためメンテナンスに労力がかかる等の多くの問題がある。しかも、乾燥に用いるための加熱媒体のスチームにエネルギーを大量に消費する。乾燥機を用いずにテレフタル酸を乾燥する方法として、特開昭55-164650号公報に記載の方法が提案されている。この方法は、テレフタル酸と酢酸等のスラリーを加熱して、酢酸等の反応媒体を蒸発させ、固体部分のテレフタル酸と気化した酢酸等を分離するものであるが、この方法でも酢酸等の蒸発に際し、多量のエネルギーが必要である。また、特開平10-36313号公報で提案されているような、溶媒を水に置換する方法においては、乾燥機を削減することは可能であるが、酢酸と水の分離を実施する際、蒸留塔等で大きなエネルギーが必要である。

**【0004】**

**【発明を解決しようとする課題】** 本発明者らは、テレフタル酸を製造する際の乾燥機の削減、及び、乾燥に用いる際のエネルギーの削減を目的に鋭意検討を重ねた結果、酸化工程においてパラキシレンを液相酸化した後、高温・高圧下で固液分離し、分離した若干の溶媒を含有するケーキを、より低い圧力にフラッシュし気化した酢酸や水を取り除くことが極めて有効であることを見出し、本発明に至ったものである。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** すなわち本発明の要旨は、分子状酸素によりジアルキル芳香族炭化水素を反応媒体中で液相酸化して得られたスラリーから、反応媒体を除去して製品芳香族ジカルボン酸を得る芳香族ジカルボン酸の製造方法において、上記スラリーを、加圧下で固液分離し、固相として得られた芳香族ジカルボン酸を、再加熱することなく、前記加圧下からより低い圧力に保たれた分離槽内へフラッシュさせることにより、反応媒体を除去した芳香族ジカルボン酸を得る方法に関するものである。

**【0006】**

**【発明の実施の形態】** 以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、ジアルキル芳香族炭化水素としては、パラキシレンが挙げられる。反応媒体としては、低級脂肪族カルボン酸が好ましく、具体的には酢酸が挙げられる。本発明において、該ジアルキル芳香族炭化水素の反応媒体中での液相酸化反応は、常法に従って行うことができ、通常、例えばコバルト、鉄、マンガンなどの重金属を含有する触媒、好ましくは該重金属塩と臭素の存在下、分子状酸素含有ガスによって、パラキシレンの90重量%以上をテレフタル酸に液相酸化する。以下はテレフタル酸の製造において、反応媒体として酢酸を使用する場合を例にとって記したものであるが、本発明

は特にこれに限定されない。液相酸化の際の反応媒体としての酢酸溶媒の使用量は、通常、パラキシレンに対して2～6重量倍である。該酢酸溶媒には、若干量、例えば10重量%以下の水を含有していてもよい。分子状酸素含有ガスとしては、空気、不活性ガス希釈された酸素、酸素富化空気等が用いられるが、設備面及びコスト面等からは通常空気を使用する。

【0007】液相酸化に使用する触媒としては、コバルト、マンガン及び臭素を含有するものであり、これらの具体例としては、コバルト化合物では、酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、臭化コバルトなどが例示される。マンガン化合物では、酢酸マンガン、ナフテン酸マンガン、臭化マンガン等が例示される。臭化化合物では、臭化水素、臭化ナトリウム、臭化コバルト、臭化マンガン、テトラブロモエタンなどが例示される。これらの化合物は併用してもかまわない。触媒の使用量は、コバルト成分の使用量が、コバルト金属換算で酢酸に対し、120～3,000重量ppm、好ましくは200～2,000重量ppmである。マンガン成分の使用量は、コバルトに対する原子比で0.001～0.4倍である。また、マンガン成分の絶対使用量で示すと、マンガン金属換算で酢酸に対し、通常1～250重量ppm、好ましくは5～200重量ppmである。臭素成分の使用量は、コバルトに対する原子比で0.1～5倍、好ましくは0.2～2倍である。触媒の使用量が上記範囲以外では、得られるテレフタル酸の純度あるいは透過率が不十分になったり、酢酸燃焼が大きくなり、効果が得られない。特に、マンガン成分の使用量は重要であり、コバルトに対する原子比が0.001倍未満では反応活性が大幅に低下し、0.4倍を越えるとマンガン成分の沈殿が生じてテレフタル酸中に混入し、製品テレフタル酸の品質が悪化したり、あるいは酢酸の損失が増大する。

【0008】反応温度は140～210℃、好ましくは170～200℃、特に好ましくは175～195℃の条件下で実施することが望ましい。140℃未満では反応速度が低下し、210℃を越えると酢酸溶媒の燃焼による損失量が増大するので好ましくない。反応圧力は、少なくとも反応温度において混合物が液相を保持できる圧力以上で、通常0.2～5MPaである。反応は、通常連続的に実施され、その反応時間（平均滞留時間）は30～300分である。反応母液中の水分濃度は、通常5～25重量%、好ましくは7～20重量%であり、水分濃度の調節は、通常反応器内で揮発したガスを抜き出し、該ガスを凝縮して得られる凝縮性成分の還流液の一部を系外に排出（パージ）することで行うことができる。本発明で用いる反応器は、通常攪拌機付きの槽を有するが、攪拌機は必要ではなく、気泡塔タイプのものでよい。反応器上部に冷却器を、下部に分子状酸素含有ガス供給口が設けられている。そして、下部より供給した分子状酸素含有ガスは、酸化反応に利用された後、多

量の酢酸蒸気を同伴したガス成分として反応器より抜き出され、次いで還流冷却器にて酢酸を凝縮分離した後、酸化排ガスとして排出される。凝縮液は一部系外にパージし、残りは反応器に還流される。

【0009】本発明において、パラキシレンの酸化反応を実施する際、特公平5-32381号公報に記載されているように反応器から抜き出したガスから凝縮性成分を凝縮除去して得られた酸化排ガスを2つの流れに分岐させ、一方は系外に排出し、他方は反応器に連続的に循環供給してもよい。本発明においては、上記酸化反応の後、直ちに固液分離を実施してもよいが、必要に応じて追加の処理をしてもよい。該追加の処理としては、例えば、上記酸化反応（第1反応帯域）の反応混合物を、第1反応帯域の反応温度（通常140～190℃）より低い温度に保持した第2反応帯域において、パラキシレンを供給することなく、追酸化（以下、「低温追酸化」という）処理することが有効である。該第2反応帯域に供給する分子状酸素含有ガスの供給量は、通常第1反応帯域での酸化反応に供給する量の1/5～1/1000程度であり、処理時間は5～120分である。追加の処理の他の方法としては、上記酸化反応混合物を、更に第1反応帯域より高い温度の反応帯域（第3反応帯域）でパラキシレンを供給せずに追酸化する（以下、「高温追酸化」という）ことも有効である。該第3反応帯域の温度は、通常210℃以上、好ましくは220～280℃である。該高温追酸化に供給される分子状酸素含有ガスの量は、通常最初の酸化反応の1/5～1/1000程度である。

【0010】酸化反応、又は追加処理工程である低温追酸化、もしくは高温追酸化を行った後の反応混合物は、それぞれの工程の後直ちに固液分離を実施してもよいし、晶析処理工程を経て固液分離してもよい。該固液分離を実施する装置は、デカンタ、遠心分離器、バキュームベルトフィルター、ドラムフィルター等の装置が用いられるが、これに限定されるものではない。該固液分離後、テレフタル酸の表面に付着した反応媒体を、酢酸又は、水含有酢酸で置換洗浄する。洗浄は懸洗槽を設けて洗浄し、その後再び固液分離を実施してもよいし、上記の操作1段で洗浄と固液分離を実施してもよい。装置の削減から考えると、一段で洗浄分離した方が好ましい。洗浄に用いる液は、新しい酢酸を用いてもよいが、反応器や、低温追酸化槽上部の凝縮器で凝縮した液を用いてもよい。本発明において重要な操作因子は、上記の洗浄・固液分離を実施する条件を、常圧より高い圧力領域、望ましくは19.6kPa（ゲージ圧）以上、更に望ましくは49kPa（ゲージ圧）以上で、また、温度域は好ましくは140℃以上、より好ましくは165℃以上、更に望ましくは170℃から低温追酸化実施温度で実施し、かつ、分離した湿ケーキ（若干の反応媒体を含有するテレフタル酸）を、外部から加熱することなく、固液分離を

実施した圧力より低い圧力領域の分離槽（以下「フラッシュ槽」という）にフラッシュ（高圧から低圧に急激に放出）することにある。つまり、加圧分離した際の高温の溶媒の蒸気圧利用して乾燥を実施する事にある。フラッシュ槽の圧力は通常は常圧が好ましいが、気化した成分が凝縮しない限り、加圧下、又は減圧下のいずれかであったも良い。フラッシュ槽の温度は、特に限定はしないが、製品をより乾燥状態で得るためには、高い温度、望ましくは100℃から加圧分離の温度程度の範囲が好ましい。フラッシュ前後の圧力差は望ましくは19.6 kPa（ゲージ圧）以上、更に望ましくは49 kPa（ゲージ圧）以上である。

【0011】フラッシュ槽入口に使用するバルブは、ディスチャージバルブを使用することが望ましいが、連続的に高温度のスラリーを供給できるバルブであればこの限りではない。フラッシュ槽で気化した反応媒体は、窒素等の非凝縮性の不活性ガスと同伴させて取り除き、該ガスを冷却・凝縮して反応媒体を回収し、再び反応器に供給するか、水回収工程に送るのが良い。一方、反応媒体を除いた不活性ガスは、再び同伴用ガスとして使用できる。このようにして得られた乾燥テレフタル酸は、サイロに気力移送して一時貯蔵してもいいし、直ぐにスラリー化して、水素添加精製工程に送ってもよい。次に図面を参照して、本発明の具体的な態様の一例を説明する。図1は本発明における、プロセスの概略の例である。

【0012】まず、酸化反応器3に、ライン1から触媒、反応媒体、及びパラキシレンを、またライン2から分子状酸素を供給する。酸化反応後の液はライン4で低温追酸化槽5に移送する。低温追酸化槽にはライン6より少量の分子状酸素を供給する。低温追酸化後、ライン7を通過して加圧固液分離器9に移送する。該分離器9でスラリー中の反応媒体をライン10を通して分離した後、残ったケーキを、反応器3で発生したガスを凝縮した液の一部（ライン8により抜き出し、供給）で洗浄し、再び固液分離をする（分離した液のラインが1

1）。第一段の分離により得られた反応媒体（ライン10）、及び第二段の分離により得られた主に洗浄液（ライン11）は、再びライン12を通過して反応器3にリサイクルする。ライン12を通る液の一部は、ライン13を通過して、水分離工程に移送する。加圧分離、洗浄分離をしたケーキはディスチャージバルブ14からフラッシュ槽15にフラッシュする。フラッシュ槽15の気相部には16より窒素が流されており、フラッシュ槽15で蒸発した反応媒体を同伴し、ライン17より排出する。排出したガスは冷却し、凝縮した液体18は反応器3に供給する。ガス相19は再び16へ移送し再使用する。フラッシュ槽15より排出した乾燥テレフタル酸は、例えばスラリー化槽に移送され、水でスラリー化し、その後水素添加精製工程へ移送されることがある。

#### 【0013】

【実施例】図2に示すような装置を用いて以下に示すような条件でモデル実験を行った。すなわち、図2の装置の構成は、図1における加圧固液分離器9に相当するものとして、圧力をかけることのできるサンプルホルダー21、ディスチャージバルブ14の代わりに、ボール弁23、フラッシュ槽15はフラッシュ槽24に該当する。この図2の装置を用い、以下の表1の通り、サンプルホルダー21の温度と圧力を変えて、サンプルホルダー内の水・酢酸含有ケーキ22をボール弁23を通してフラッシュ槽24にフラッシュし、水・酢酸含有ケーキ22内の含液率を次式により求めた。該水・酢酸含有ケーキ22中の液組成（重量比）は、酢酸：水＝80：20である。またフラッシュ槽24は常圧、15℃である。すなわち、高温・高圧下からフラッシュすること、酢酸を含むテレフタル酸ケーキから酢酸が除去され、乾燥が行われることを確認した。

#### 【0014】

【数1】22のケーキ中の含液率（%）＝液／（乾燥ケーキ＋液）×100

#### 【0015】

#### 【表1】

	温度（℃）	圧力（MPa）	最初の含液率（%）	フラッシュ後の含液率（%）
実施例1	172	0.8	19.14	1.26
実施例2	192	1	20.41	2.81

#### 【0016】

【発明の効果】本発明によれば、特にパラキシレンの液相酸化によるテレフタル酸の製造方法において、乾燥機が不要となり、及び乾燥に使用するエネルギーの削減が可能となるため、工業的に極めて経済的な方法である。

#### 【0017】

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するためのプロセス例の概略図である。

【図2】本発明を実施するために有効なフラッシュ槽の

例の概略図である。

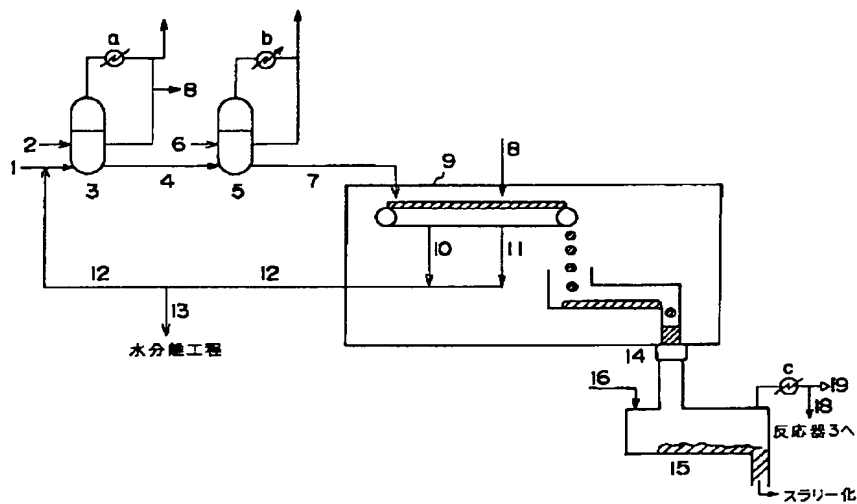
#### 【符号の説明】

1、2、4、6、7、8、10、11、12、13、16、17、18、19は配管  
a、b、cは熱交換器  
3は酸化反応器  
5は低温追酸化反応器  
9は加圧分離・洗浄機  
14はディスチャージバルブ  
15はフラッシュ槽

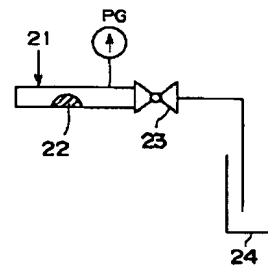
21はサンプルホルダー  
22は水・酢酸含有ケーキ  
23はボール弁

24はフラッシュ槽  
PGは圧力計

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 敏哉  
福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号  
三菱化学株式会社黒崎事業所内

Fターム(参考) 4D076 AA02 AA14 BB18 EA12Y  
EA12Z FA22 HA11  
4H006 AA02 AC46 AD10 AD17 BA03  
BA16 BA20 BA28 BA32 BA37  
BA49 BC10 BC14 BD82 BE30  
BJ50 BS30  
4H039 CA65 CC30